

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-082360

(43)Date of publication of application : 28.03.1997

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 07-236676

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 14.09.1995

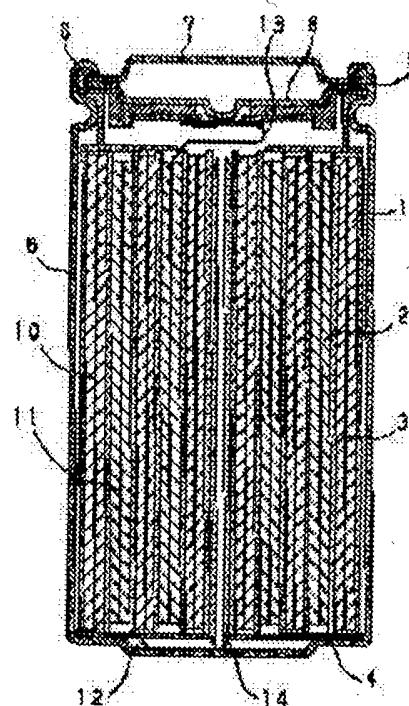
(72)Inventor : KATO NAOYUKI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To restrain the capacitive degradation caused when it is preserved in a high temperature environment or charge-discharge is repeated, and improve a high temperature characteristic by using an Li composite oxide where an Li ion conductive solid electrolyte layer is formed on a surface, as a positive electrode active material.

SOLUTION: In a nonaqueous electrolyte secondary battery, an Li ion conductive solid electrolyte layer is formed on a surface of an Li composite oxide being a positive electrode active material, and a high temperature characteristic of a battery is improved thereby. For example, an ether type compound such as a polyethylene oxide and a polypropylene oxide, a polyimine type compound, a polyether derivative and the others are used as a material of this Li ion conductive solid electrolyte layer. Such Li ion conductive solid electrolyte may be used to directly cover a powder surface of the Li composite oxide before being formed as an electrode, and may be used to cover this electrode surface after the electrode is formed by using the Li composite oxide as a positive electrode active material.



LEGAL STATUS

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery characterized by forming the lithium ion conductivity solid electrolyte layer in the front face of the lithium multiple oxide used as positive active material in the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which uses a lithium multiple oxide as positive active material, and uses as a negative-electrode active material a dope and the carbonaceous ingredient which can be dedoped for a lithium, a lithium alloy, or a lithium.

[Claim 2] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 with which thickness of a lithium ion conductivity solid electrolyte layer is characterized by being 0.1-10micrometer.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Especially this invention relates to amelioration of positive active material about a nonaqueous electrolyte rechargeable battery.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, high-performance-izing of electronic equipment, a miniaturization, and portable-ization progress by advance of an electronic technique, and having a high energy consistency also to the cell used for these portable electronic devices is called for strongly.

[0003] Conventionally, as a rechargeable battery used for these electronic equipment, although a nickel cadmium battery, a lead cell, etc. are mentioned, these cells have low discharge potential, and since cell weight and the cell volume are large, the actual condition cannot fully meet the demand in the above high energy consistencies.

[0004] On the other hand, using a metal lithium and a lithium alloy as a negative-electrode active material, it is observed as a cell system with which the nonaqueous electrolyte rechargeable battery using what dissolved lithium salt in the non-aqueous solvent as the electrolytic solution fills these demands, and research is done briskly recently.

[0005] However, as for the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which uses a metal lithium and a lithium alloy as a negative electrode, a trouble comes to be recognized in a cycle life, safety, the boosting-charge engine performance, etc., and this has been a serious failure over utilization. A part of fuel cell subsystem which uses this metal lithium and lithium alloy as a negative electrode is put in practical use as a coin mold for this problem by thinking that these troubles originate in the dendrite-like generation [crystal] and detailed-izing of a negative electrode which are produced in case a metal lithium dissolves and deposits on a negative electrode.

[0006] Then, in order to solve these problems, researches and developments of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery used as a negative-electrode active material are briskly done [matter / which can be dedoped / a dope and] in a lithium ion like a carbonaceous ingredient.

[0007] Since a lithium does not exist in the state of a metal in this nonaqueous electrolyte rechargeable battery, there is no problem about cycle degradation and the safety resulting from using a metal lithium. Moreover, as compared with the nickel cadmium battery, it has self-discharge and the merit that it is few and there is also no memory effect.

[0008] When this nonaqueous electrolyte rechargeable battery uses a lithium multiple oxide with a high oxidation reduction potential for positive active material, cell voltage becomes high and average operating potential comes to show 3.6V. Since this average operating potential is equivalent to three duties of a nickel cadmium battery and a high energy consistency is obtained, the above-mentioned nonaqueous electrolyte rechargeable battery is a rechargeable battery expected very much by the user who designs electronic equipment.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, since the opportunity used in various locations

as a power source used for a portable electronic device is assumed, to have the property that the cell engine performance can fully be demonstrated corresponding to the environmental variation is desired. Especially, the dependability in use under an elevated-temperature ambient atmosphere, such as neglect by the self-work in the car of a summer and use in the warehouse which is a heat-and-high-humidity ambient atmosphere, is searched for.

[0010] However, in an above-mentioned nonaqueous electrolyte rechargeable battery, if it is used by such severe environmental condition or is saved, the fault in which the cell engine performance deteriorates will be seen.

[0011] So, with the nonaqueous electrolyte rechargeable battery, since improvement in elevated-temperature shelf-life ability is various, the cell ingredient is examined. Inside about the electrolytic solution, development of an organic solvent as a stable property shown also at an elevated temperature, and a solute is furthered positively, without spoiling a low-temperature property.

[0012] For example, in JP,4-184872,A, the mixed solvent of propylene carbonate and diethyl carbonate is proposed as a non-aqueous solvent of the electrolytic solution. The electrolytic solution which uses this mixed solvent demonstrates a desirable property under about 45-degree C hot environments. However, by the cell which uses this electrolytic solution, if it is saved under a hot environment 60 more degrees C or more or is used, the inclination for the cell engine performance to fall is seen and it cannot be said that the elevated-temperature property is fully improved.

[0013] Moreover, Abstract No.19, P33 in Extended Abstracts of the 184th Electrochemical To Society and NewOrleans (1993) As an electrolyte salt dissolved in the electrolytic solution, although $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{F}$, and $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{SO}_2\text{CH}_3$ grade are proposed, many parts [**** / un-] are left behind about these, and it has not resulted in utilization.

[0014] Furthermore, amelioration about positive active material besides the examination about the electrolytic solution is also performed.

[0015] For example, in the publication-number 5-1 51. No. 988 official report, it is indicated by specifying the particle size distribution of positive active material that the cycle property in the elevated temperature of a cell is improved.

[0016] However, it cannot be said to be a difficult and practical approach that grinding adjusts positive active material to desired particle size distribution.

[0017] Thus, although the various technique for improving an elevated-temperature property is proposed about the nonaqueous electrolyte rechargeable battery, all have small effectiveness and the actual condition has left anxiety to the dependability in an elevated temperature.

[0018] Then, even when this invention was proposed in view of such the conventional actual condition, it is saved under hot environments or charge and discharge are repeated, it aims at offering the nonaqueous electrolyte rechargeable battery with which a high capacity is maintained.

[0019]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention is a nonaqueous electrolyte rechargeable battery which uses a lithium multiple oxide as positive active material, and uses as a negative-electrode active material a dope and the carbonaceous ingredient which can be dedoped for a lithium, a lithium alloy, or a lithium, and is characterized by forming the lithium ion conductivity solid electrolyte layer in the front face of the lithium multiple oxide used as positive active material.

[0020] As for the thickness of the lithium ion conductivity solid electrolyte layer formed in the front face of this lithium multiple oxide, it is desirable that it is 0.1-10micrometer.

[0021]

[Embodiment of the Invention] The gestalt of concrete operation of this invention is explained.

[0022] This invention is applied to the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which uses a lithium multiple oxide as positive active material, and uses as a negative-electrode active material a dope and the carbonaceous ingredient which can be dedoped for a lithium, a lithium alloy, or a lithium.

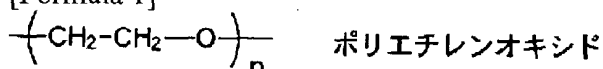
[0023] In this invention, in such a nonaqueous electrolyte rechargeable battery, a lithium ion conductivity solid electrolyte layer is formed in the lithium multiple oxide front face used as positive

active material, and suppose that the elevated-temperature property of a cell is improved by this.

[0024] As an ingredient of this lithium ion conductivity solid electrolyte layer, high molecular compounds, such as polyether system compounds, such as the high molecular compound expressed with ** 1 --izing 9, for example, i.e., polyethylene oxide, (PEO), and polypropylene oxide (PPO), a polyester system compound, the poly imine system compound, a polyether derivative, a polyacrylonitrile (PAN), a polyvinyl sulfone (PVS), and polyvinyl chloride (PVC), are mentioned. In these high molecular compounds, LiClO₄ grade and the electrolyte salt used with the electrolytic solution of a cell may be added.

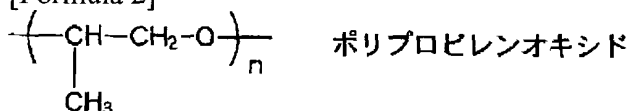
[0025]

[Formula 1]



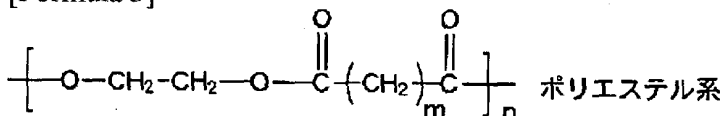
[0026]

[Formula 2]



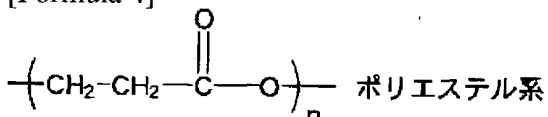
[0027]

[Formula 3]



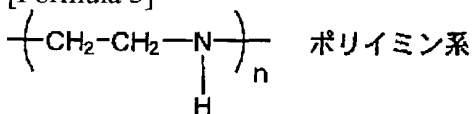
[0028]

[Formula 4]



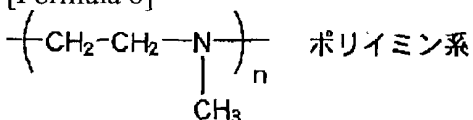
[0029]

[Formula 5]



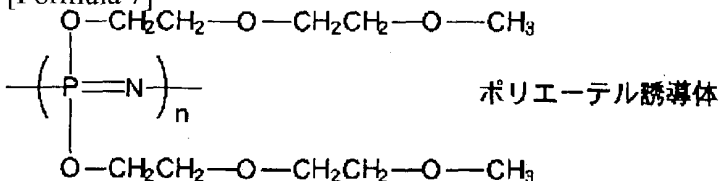
[0030]

[Formula 6]



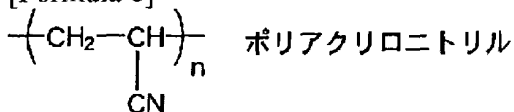
[0031]

[Formula 7]



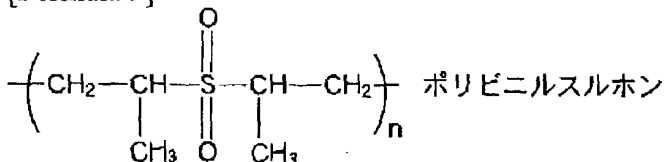
[0032]

[Formula 8]



[0033]

[Formula 9]



[0034] In addition, the inorganic compound of LiI, Li₃N, Li₅AlO₄, Li₅FeO₄, a Li-Na-beta-alumina, LiAlSiO₄, Li₄Zn (GeO₄)₄, Li₁₁N₃Cl₂, and Li₆NBr₃ grade can also be used as an ingredient of an electrolyte layer.

[0035] The powder front face of the lithium multiple oxide before forming as an electrode may be made to cover such a lithium ion conductivity solid electrolyte layer directly, and after it forms an electrode by using a lithium multiple oxide as positive active material, this electrode surface may be made to cover it. The following approach is mentioned as the concrete covering approach.

[0036] First, the ingredient of an electrolyte layer is mixed with a solvent and there is the approach of making this adhere to an oxide front face, or applying to an electrode surface. Moreover, when using especially a high molecular compound as an ingredient of an electrolyte layer, the electrolytic deposition method to which electrolytic polymerization of the monomer is carried out, and the vacuum deposition which polymeric materials are evaporated with heating and made to adhere to an electrode surface are used.

[0037] Thus, although it is unknown about the detailed reason the elevated-temperature property of a cell is improved by forming a lithium ion conductivity solid electrolyte layer in the front face of a lithium multiple oxide, it thinks as follows.

[0038] That is, if a lithium multiple oxide with a high oxidation reduction potential is used for positive active material, since a positive electrode will be maintained by high potential in a charge condition, the organic solvent and solute of the electrolytic solution become are especially easy to be decomposed under hot environments. the electrolytic solution -- an alphabetic character -- how -- since it is *****, a touch area with positive active material is large, and such decomposition tends to take place. When the organic solvent and solute of the electrolytic solution decompose, the decomposition product will adhere to a positive-active-material front face, and will cause capacity degradation.

[0039] On the other hand, if the lithium ion conductivity solid electrolyte layer is covered on the surface of positive active material, since it will be lost that positive active material contacts the direct liquid-like electrolytic solution, it is avoided that the organic solvent and solute of the electrolytic solution decompose with the high potential of a positive electrode. Therefore, capacity degradation by these decomposition products adhering to a positive-active-material front face will be suppressed, and the elevated-temperature property of a cell will be improved.

[0040] In addition, as for such a lithium ion conductivity solid electrolyte layer, it is desirable that it is the range whose thickness is 0.1-10 micrometers. When the thickness of a lithium ion conductivity solid electrolyte layer is less than 0.1 micrometers, disassembly of the electrolytic solution cannot be controlled completely. Moreover, if this thickness exceeds 10micrometer, although disassembly of the electrolytic solution can be controlled, the charge/discharge capability ability of positive-active-material original is spoiled, and the fall of cell capacity is invited.

[0041] as mentioned above, although a lithium ion conductivity solid electrolyte layer is covered with

this invention on the front face of the lithium multiple oxide used as positive active material, as this lithium multiple oxide, Li_xMO_2 (however, M -- one or more kinds of transition metals -- at least one sort of Co or nickel is expressed preferably, and it is $0.05 \leq x \leq 1.10$.) is suitable, for example. Moreover, LiMn_2O_4 grade is also usable. One kind may be independently used for these multiple oxides, or may be used for them combining two or more sorts.

[0042] These multiple oxides can compound a lithium and the carbonate of transition metals, a nitrate, an oxide, a hydroxide, etc. as a start raw material. That is, it responds to the presentation of the lithium multiple oxide of a request of these salts, measures and mixes, and is obtained by calcinating in a 600 degree-C-1000 degree C temperature requirement under an oxygen existence ambient atmosphere.

[0043] On the other hand, as the negative-electrode active material used combining this positive active material, and nonaqueous electrolyte, what is used with this kind of nonaqueous electrolyte rechargeable battery can usually be used.

[0044] First, it is desirable to be able to use a dope and the carbonaceous ingredient which can be dedoped for a lithium metal, a lithium alloy, or a lithium, and to use especially a carbonaceous ingredient as a negative-electrode active material.

[0045] As a carbonaceous ingredient, pyrolytic carbon, corks, graphites (pitch coke, needle coke, petroleum coke, etc.), glassy carbon, an organic high-molecular-compound baking object (what calcinated and carbonized furan resin etc. at suitable temperature), a carbon fiber, activated carbon, etc. are mentioned. The nature ingredient of nongraphitizing carbon which the spacing of a field (002) is less than 1.70g/cc in 3.70Å or more and true density, and does not have an exothermic peak at 700 degrees C or more by the differential thermal analysis in an air air current especially is suitable.

[0046] Moreover, as the electrolytic solution, lithium salt is used as a supporting electrolyte and the nonaqueous electrolyte which dissolved this in the non-aqueous solvent is used.

[0047] Here, as a non-aqueous solvent, propylene carbonate, ethylene carbonate, 1, 2-dimethoxyethane, gamma-butyrolactone, a tetrahydrofuran, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, methylethyl carbonate, dipropyl carbonate, etc. can use it as independent or two or more kinds of mixed solvents.

[0048] Moreover, generally as an electrolyte salt, they are used for independent or two kinds or more by the lithium salt, LiClO_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 , and LiBF_4 , used by carrying out to lithium cells, LiCl , LiBr , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, etc., mixing. [for example,]

[0049] A cell contains the positive electrode which consists of the above positive active material, the negative electrode which consists of a negative-electrode active material, and nonaqueous electrolyte in the cell can of cylindrical iron, carries out caulking sealing of a cell can and a cell lid concerned, and is constituted. A lead member connects with a cell lid and a cell can, respectively, and the above-mentioned positive electrode and a negative electrode are made as [energize / through this cell lid or a cell can, and a lead member / from the outside]. In addition, the current cutoff device which intercepts the current within a fuel cell subsystem according to an internal pressure rise of a cell at the time of abnormalities, such as overcharge, is established, and you may make it aim at improvement in safety by such cell.

[0050] In addition, as for a cell, each configuration of the usual cell can adopt not only cylindrical but a square shape, an rectangular pipe mold, a carbon button mold, a coin mold, etc.

[0051]

[Example] Hereafter, the concrete example of this invention is explained based on an experimental result.

[0052] The configuration of the cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery produced by example 1 this example is shown in drawing 1 . It is the following, and such a cell was made and produced.

[0053] First, the positive electrode 2 was produced as follows.

[0054] As lithium salt, nickel oxide was prepared as a lithium hydroxide and nickel salt, and cobalt oxide was prepared as cobalt salt, it measured and mixed so that Li/nickel/Co (mole ratio) might be set to 1/0.80/0.20 in these, and positive-active-material $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ was compounded by calcinating at the temperature of 750 degrees C for 5 hours among the oxygen ambient atmosphere.

[0055] Next, the solution for electrolyte layers was prepared by dissolving polyethylene oxide and LiClO_4 in an acetonitrile solvent by the weight ratio 9:1. Becoming, and $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ previously compounded in this solution for electrolyte layers was supplied. And in this condition, it was left for 1 hours and the lithium ion conductivity solid electrolyte layer which consists of polyethylene oxide was formed in the front face of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ by removing the acetonitrile of a solvent after neglect. In addition, it was 0.1 μm when ESCA (X-ray photoelectron spectroscopy) analyzed the thickness of the electrolyte layer which this front face was made to cover.

[0056] next -- as $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 91. % of the weight and electric conduction material of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ covered with this electrolyte layer -- 6 % of the weight of graphite, and 3 % of the weight of polyvinylidene fluorides -- mixing -- a positive electrode -- the mixture was prepared and it was made the shape of a slurry by distributing a N-methyl-2-pyrrolidone. and this positive electrode -- a mixture -- after applying and drying a slurry to the aluminium foil which is the positive-electrode charge collector 11, the positive electrode 2 was produced by performing compression molding with a roller press machine.

[0057] Next, the negative electrode 1 was produced as follows.

[0058] The petroleum pitch was used for the start raw material, and after carrying out installation (oxygen bridge formation) of the functional group which contains oxygen for this 10 to 20%, the nature ingredient of nongraphitizing carbon of the property near a vitrified carbon material (negative-electrode active material) was compounded by calcinating at temperature 1000 degree C among inert gas.

[0059] thus -- as 90 % of the weight of obtained carbonaceous ingredients, and binding material -- Pori fluoride PINIRIDEN 10 % of the weight -- mixing -- a negative electrode -- the mixture was prepared and it was made the shape of a slurry by distributing a N-methyl-2-pyrrolidone. and this negative electrode -- a mixture -- after applying and drying a slurry to both sides of the copper foil which is the negative-electrode charge collector 10, the negative electrode 1 was produced by performing compression molding with a roller press machine.

[0060] The laminating of the band-like negative electrode 1 and band-like positive electrode 2 produced as mentioned above was carried out through the separator 3 with which thickness consists of a fine porosity polypropylene film which is 25 micrometers, and the swirl type electrode object was created by carrying out a large number winding.

[0061] Next, this swirl type electrode object was contained with the iron cell can 5 which gave nickel plating, and the electric insulating plate 4 has been arranged to vertical both sides of a swirl type electrode object. And in order to perform current collection of a positive electrode and a negative electrode, the aluminium lead 13 was drawn from 11. of positive-electrode charge collectors, it welded to the current interrupting device 8 and relief valve equipment with the PTC component 9, the nickel lead 12 was drawn from the negative-electrode charge collector 10, and it welded to the cell can 5. Then, the electrolytic solution made to dissolve LiClO_4 in the mixed solvent of propylene carbonate 50 capacity % and diethyl carbonate 50 capacity % by the concentration which becomes one mol was poured in into the cell can 5. Subsequently, by closing the cell lid 7 and the cell can 5 through the gasket 6 which applied asphalt, the cell lid 7 was fixed and the cylindrical cell with a diameter [of 18mm] and a height of 65mm was created.

[0062] The cylindrical cell was produced like the example 1 except using $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ which is not making the example of comparison 1 lithium-ion conductivity solid electrolyte layer cover as positive active material.

[0063] About the cell produced as mentioned above, after charging on the conditions of charge electrical-potential-difference 4.20V, charging current 1000mA, and charging-time 2.5 hours, it discharged on condition that 500mA of discharge currents, and termination electrical-potential-difference 2.75V, and initial capacity was measured.

[0064] Subsequently, it carried out by having repeated the charge-and-discharge cycle on the same conditions as the point by the hot-environments ambient atmosphere with a temperature of 60 degrees C, and asked for the capacity maintenance factor of a 300 cycle eye to a two-cycle eye. The result is shown in Table 1.

[0065]

[Table 1]

	初期容量 (mAh)	容量維持率 (%)
実施例 1	1380	85
比較例 1	1390	62

[0066] As shown in Table 1, compared with the cell of the example 1 of a comparison which is not making positive active material cover such an electrolyte layer, the big capacity maintenance factor was obtained under hot environments, and initial capacity is [the cell of the example 1 which made positive active material cover a lithium ion conductivity solid electrolyte layer] also equal.

[0067] This showed that it was effective to cover a lithium ion conductivity solid electrolyte layer on a positive-active-material front face, when improving the elevated-temperature property of a cell.

[0068] Next, the thickness of the ion solid electrolyte layer which positive active material is made to cover was examined.

[0069] By changing the time amount which leaves example of example of experiment 1 - experiment 4LiNi0.8Co 0.2O2 in the solution for electrolyte layers, the cylindrical cell was produced like the example 1 except having changed the thickness of a lithium ion conductivity solid electrolyte layer, as shown in Table 2.

[0070] About the produced cell, it asked for the capacity maintenance factor under initial capacity and hot environments like ****. The result is combined with the thickness of a lithium ion conductivity solid electrolyte layer, and is shown in Table 2.

[0071]

[Table 2]

	電解質層用 溶液中での 放置時間	リチウムイオン伝導性 固体電解質層 の厚さ(μm)	初期容量 (mAh)	300サイクル/2サイクル (容量維持率/%)
実験例 1	10分	0.06	1380	68
実験例 2	1時間	0.1	1380	85
実験例 3	24時間	10	1370	88
実験例 4	72時間	15	1210	88

[0072] As shown in Table 2, if compared with the cell of the previous example 1 of a comparison, although the capacity maintenance factor under hot environments improves, by the cell of the example 1 of an experiment whose thickness of the solid electrolyte layer which positive active material was made to cover is less than 0.1 micrometers, it cannot be said that it is enough.

[0073] Moreover, by the cell of the example 4 of an experiment by which the thickness of the solid electrolyte layer which positive active material was made to cover exceeds 10 micrometers, although the capacity maintenance factor under hot environments fully improves, initial capacity is a low value.

[0074] In order to have improved the elevated-temperature property of a cell from this, maintaining initial capacity, the thickness of the lithium ion conductivity solid electrolyte layer which positive active material is made to cover was understood that 0.1-10 micrometers is suitable.

[0075] Next, examination of an about was performed when the presentation of the class of lithium multiple oxide and a lithium ion conductivity solid electrolyte layer was changed.

[0076] After dissolving LiClO₄ in the mixed solvent of example of experiment 5 propylene-carbonate 35 volume %, and ethylene carbonate 35 volume % 10% of the weight, the solution for electrolyte layers was prepared by adding 20 % of the weight slowly, and heating acrylonitrile around 100 degrees C. LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ was supplied to this solution for electrolyte layers, and the lithium ion conductivity solid electrolyte layer which consists of a polyacrylonitrile was formed in the front face of LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ by carrying out mixed stirring for 1 hour.

[0077] The cylindrical cell was produced like the example 1 except using $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ covered with this lithium ion conductivity solid electrolyte layer as positive active material.

[0078] After dissolving LiClO_4 in the mixed solvent of example of experiment 6 propylene-carbonate 35 volume %, and sulfolane 35 volume % 10% of the weight, the solution for electrolyte layers was prepared by adding 20 % of the weight for a vinyl sulfone slowly. $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ was supplied to this solution for electrolyte layers, and the lithium ion conductivity solid electrolyte layer which consists of a polyvinyl sulfone was formed in the front face of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ by carrying out mixed stirring for 1 hour.

[0079] The cylindrical cell was produced like the example 1 except using $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ covered with this lithium ion conductivity solid electrolyte layer as positive active material.

[0080] The lithium carbonate was prepared as example of experiment 7 lithium salt, and the manganese dioxide was prepared as manganese salt, it measured and mixed so that Li/Mn (mole ratio) might become 1/2 about these, and the spinel mold positive active material LiMn_2O_4 was compounded by calcinating at the temperature of 850 degrees C for 5 hours among the oxygen ambient atmosphere. And this LiMn_2O_4 was covered with the lithium ion conductivity solid electrolyte layer using the same solution for electrolyte layers as an example 1.

[0081] The cylindrical cell was produced like the example 1 except using LiMn_2O_4 covered with this lithium ion conductivity solid electrolyte layer as positive active material.

[0082] The lithium carbonate was prepared as example of experiment 8 lithium salt, and cobalt carbonate was prepared as cobalt salt, it measured and mixed so that Li/Co (mole ratio) might become 1/1 about these, and positive active material LiCoO_2 was compounded by calcinating at the temperature of 900 degrees C for 5 hours among the oxygen ambient atmosphere. And this LiCoO_2 was covered with the lithium ion conductivity solid electrolyte layer using the same solution for electrolyte layers as an example 1.

[0083] About the produced cell which produced the cylindrical cell like the example 1, it asked for the capacity maintenance factor under hot environments like **** except using LiCoO_2 covered with this lithium ion conductivity solid electrolyte layer as positive active material. The result is combined with the presentation of the class of lithium multiple oxide, and a solid electrolyte layer, and is shown in Table 3.

[0084]

[Table 3]

	正極活物質	リチウムイオン伝導性 固体電解質層	300サイクル/2サイクル (容量維持率/%)
実験例 5	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	ポリアクリロニトリル	89
実験例 6	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	ポリビニルスルホン	87
実験例 7	LiMn_2O_4	ポリエチレンオキシド	88
実験例 8	LiCoO_2	ポリエチレンオキシド	87

[0085] As shown in Table 3, as for each cell of the example 5 of an experiment - the example 8 of an experiment using the positive active material covered with the lithium ion conductivity solid electrolyte layer, a big capacity maintenance factor is obtained under hot environments.

[0086] This showed having the effectiveness of suppressing capacity degradation under the hot environments of a cell like the lithium ion conductivity solid electrolyte layer which the lithium ion conductivity solid electrolyte layer which consists of a polyacrylonitrile, a polyvinyl sulfone, etc. also turns into from polyethylene oxide. Moreover, it turned out that the effectiveness is similarly demonstrated even when not only $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ but LiMn_2O_4 and LiCoO_2 grade are used as a lithium multiple oxide.

[0087]

[Effect of the Invention] With the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention, since

the lithium multiple oxide with which the lithium ion conductivity solid electrolyte layer was formed in the front face is used as positive active material, even when it saves under hot environments or charge and discharge are repeated, cell capacity is maintained highly, and the good engine performance can be obtained, so that clearly also from the above explanation.

[0088] Therefore, according to this invention, the practicality of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery greatly improves, and industrial value is large.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-82360

(43) 公開日 平成9年(1997)3月28日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40			H 0 1 M 10/40	A
4/02			4/02	B
4/58			4/58	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-236676

(22) 出願日 平成7年(1995)9月14日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 加藤 尚之

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地
の1 株式会社ソニー・エナジー・テック
内

(74) 代理人 弁理士 小池 晃 (外2名)

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 非水電解液二次電池において、高温環境下で保存したり、充放電を繰り返した場合に生じる容量劣化を抑え、高温特性を改善する。

【解決手段】 正極活物質として、表面にリチウムイオン伝導性固体電解質層が形成されたりリチウム複合酸化物を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム複合酸化物を正極活物質とし、リチウム、リチウム合金またはリチウムをドーブ且つ脱ドーブし得る炭素質材料を負極活物質とする非水電解液二次電池において、

正極活物質となるリチウム複合酸化物の表面にリチウムイオン伝導性固体電解質層が形成されていることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 リチウムイオン伝導性固体電解質層の厚さが、0.1~10 μ mであることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非水電解液二次電池に関し、特に正極活物質の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子技術の進歩により電子機器の高性能化、小型化、ポータブル化が進み、これら携帯用電子機器に使用される電池に対しても高エネルギー密度を有することが強く求められるようになってきている。

【0003】従来、これらの電子機器に使用される二次電池としては、ニッケル・カドミウム電池や鉛電池等が挙げられるが、これらの電池は放電電位が低く、電池重量及び電池体積が大きいため、上述のような高エネルギー密度への要求には十分には応えられないのが実情である。

【0004】一方、最近、金属リチウムやリチウム合金を負極活物質として用い、リチウム塩を非水溶媒に溶解させたものを電解液として用いる非水電解液二次電池が、これらの要求を満たす電池システムとして注目され、盛んに研究が行われている。

【0005】しかし、金属リチウムやリチウム合金を負極とする非水電解液二次電池は、サイクル寿命、安全性、急速充電性能等において問題点が認識されるようになり、このことが実用化に対する大きな障害となっている。これらの問題点は、負極上で金属リチウムが溶解、析出する際に生じるデンドライト状の結晶生成や負極の微細化に起因するものと考えられ、この問題のため、この金属リチウムやリチウム合金を負極とする電池系は、一部コイン型として実用化されているに過ぎない。

【0006】そこで、これらの問題を解決するために、炭素質材料のようなリチウムイオンをドーブ且つ脱ドーブすることが可能な物質を負極活物質とする非水電解液二次電池の研究開発が盛んに行われている。

【0007】この非水電解液二次電池では、リチウムが金属状態で存在しないため、金属リチウムを用いることに起因するサイクル劣化や安全性に関する問題がない。また、ニッケル・カドミウム電池と比較して、自己放電も少なく、メモリー効果もないというメリットも有している。

【0008】この非水電解液二次電池は、正極活物質に酸化還元電位の高いリチウム複合酸化物を用いることにより電池電圧が高くなり、平均作動電圧が3.6Vを示すようになる。この平均作動電圧は、ニッケル・カドミウム電池の3本分に相当し、高エネルギー密度が得られることから、上記非水電解液二次電池は電子機器を設計するユーザーから大いに期待されている二次電池である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】ところで、携帯用電子機器に使用される電源としては、いろいろな場所で使用される機会が想定されることから、その環境変化に対応して十分に電池性能が発揮できるような特性を有することが望まれる。特に、夏季の自動車内での放置や、高温多湿雰囲気である倉庫での使用等、高温雰囲気下での使用における信頼性が求められる。

【0010】しかしながら、上述の非水電解液二次電池では、このような厳しい環境条件で使用されたり保存されたりすると、電池性能が劣化する欠点が見られる。

【0011】そこで、非水電解液二次電池では、電池材料に関して高温保存性能の向上が多方面から検討されている。中でも、電解液については、低温特性を損ねることなく、高温でも安定な特性を示すような有機溶媒、溶質の開発が積極的に進められている。

【0012】例えば、特開平4-184872号公報では、電解液の非水溶媒として、炭酸プロピレンと炭酸ジエチルとの混合溶媒が提案されている。この混合溶媒を使用する電解液は、45℃程度の高温環境下において好ましい特性を発揮する。しかしながら、この電解液を使用する電池では、さらに60℃以上の高温の環境下で保存されたり、使用されたりすると、電池性能が低下する傾向が見られ、高温特性が十分に改善されているとは言えない。

【0013】また、Abstract No. 19, P 33 in Extended Abstracts of the 184th Electrochemical Society, New Orleans (1993) には、電解液に溶解させる電解質塩として、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{F}$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{SO}_2\text{CH}_3$ 等が提案されているが、これらについては未検討な部分が多く残されており、実用化には至っていない。

【0014】さらに、電解液に関する検討の他、正極活物質についての改良も行われている。

【0015】例えば、特開平5-151988号公報においては、正極活物質の粒子径分布を特定することにより、電池の高温でのサイクル特性が改良されることが記載されている。

【0016】しかし、正極活物質を、粉碎によって所望の粒度分布に調整するのは難しく、実用的な方法とは言

えない。

【0017】このように、非水電解液二次電池については、高温特性を改善するための各種手法が提案されているが、いずれも効果が小さく、高温での信頼性に不安を残しているのが実情である。

【0018】そこで、本発明は、このような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、高温環境下で保存されたり、充放電を繰り返した場合でも、高い容量が維持される非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

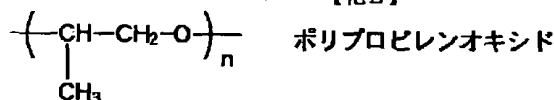
【0019】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために、本発明の非水電解液二次電池は、リチウム複合酸化物を正極活物質とし、リチウム、リチウム合金またはリチウムをドーブ且つ脱ドーブし得る炭素質材料を負極活物質とする非水電解液二次電池であって、正極活物質となるリチウム複合酸化物の表面にリチウムイオン伝導性固体電解質層が形成されていることを特徴とするものである。

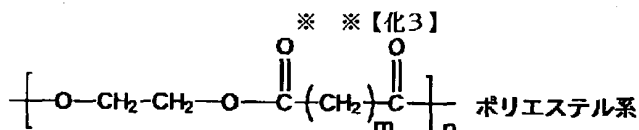
【0020】このリチウム複合酸化物の表面に形成するリチウムイオン伝導性固体電解質層の厚さは、0.1～10μmであることが望ましい。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明の具体的な実施の形態について説明する。

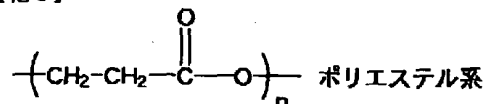


【0027】



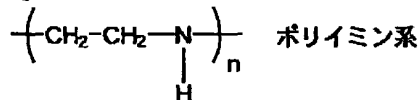
【0028】

【化4】



【0029】

【化5】



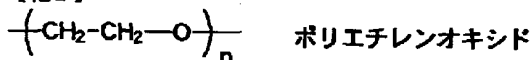
*【0022】本発明は、リチウム複合酸化物を正極活物質とし、リチウム、リチウム合金またはリチウムをドーブ且つ脱ドーブし得る炭素質材料を負極活物質とする非水電解液二次電池に適用される。

【0023】本発明では、このような非水電解液二次電池において、正極活物質となるリチウム複合酸化物表面にリチウムイオン伝導性固体電解質層を形成し、これによって電池の高温特性を改善することとする。

【0024】このリチウムイオン伝導性固体電解質層の材料としては、例えば化1～化9で表される高分子化合物、すなわちポリエチレンオキシド(PEO)、ポリプロピレンオキシド(PPO)等のポリエーテル系化合物、ポリエステル系化合物、ポリイミン系化合物、ポリエーテル誘導体、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリビニルスルホン(PVS)、ポリビニルクロライド(PVC)等の高分子化合物が挙げられる。これら高分子化合物には、 LiClO_4 等、電池の電解液で使用される電解質塩を添加しても良い。

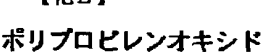
【0025】

【化1】



【0026】

【化2】

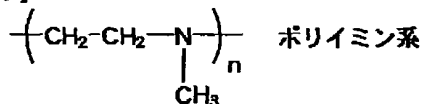


★

※ ※【化3】

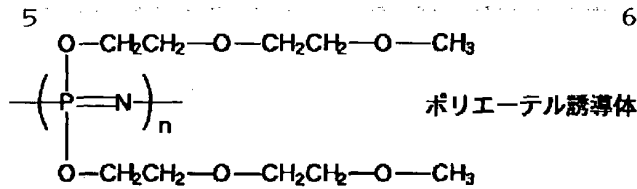
★【0030】

【化6】



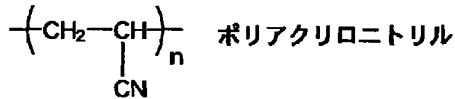
40 【0031】

【化7】



【0032】

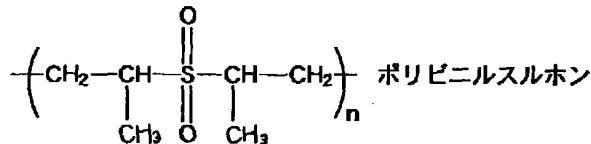
【化8】



10

*【0033】

【化9】



*

【0034】この他、 LiI 、 Li_3N 、 Li_5AlO_4 、 Li_5FeO_4 、 $\text{Li}-\text{Na}-\beta$ -アルミナ、 LiAlSiO_4 、 $\text{Li}_4\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ 、 $\text{Li}_{11}\text{N}_3\text{Cl}_{12}$ 、 Li_6NBr_3 等の無機化合物も電解質層の材料として使用できる。

【0035】このようなリチウムイオン伝導性固体電解質層は、電極として形成する前のリチウム複合酸化物の粉末表面に直接被覆させても良く、リチウム複合酸化物を正極活物質として電極を形成した後、この電極表面に被覆させても良い。具体的な被覆方法としては、次の方法が挙げられる。

【0036】まず、電解質層の材料を溶媒と混合し、これを酸化物表面に付着させるか、電極表面に塗布する方法がある。また、特に高分子化合物を電解質層の材料として用いる場合には、モノマーを電解重合させる電解析出法や、加熱によって高分子材料を蒸発させ、電極表面に付着させる蒸着法が用いられる。

【0037】このようにリチウムイオン伝導性固体電解質層をリチウム複合酸化物の表面に形成することで、電池の高温特性が改善される詳細な理由については不明であるが、以下のように考えられる。

【0038】すなわち、正極活物質に酸化還元電位の高いリチウム複合酸化物を使用すると、充電状態において正極は高い電位に維持されるので、特に高温環境下では、電解液の有機溶媒や溶質が分解されやすくなる。電解液は、文字どおり液体であるので、正極活物質との接触面積が大きく、このような分解が起こり易い。電解液の有機溶媒や溶質が分解すると、その分解生成物が正極活物質表面に付着し、容量劣化を引き起こすことになる。

【0039】これに対して、正極活物質の表面にリチウムイオン伝導性固体電解質層が被覆されていると、正極活物質が、直接液体状の電解液と接触することがなくな

るので、正極の高電位によって電解液の有機溶媒や溶質が分解するのが回避される。したがって、これらの分解生成物が正極活物質表面に付着することによる容量劣化が抑えられ、電池の高温特性が改善されることになる。

【0040】なお、このようなリチウムイオン伝導性固体電解質層は、厚さが0.1~10 μm の範囲であることが望ましい。リチウムイオン伝導性固体電解質層の厚さが0.1 μm 未満である場合には電解液の分解を完全に抑制することができない。また、この厚さが10 μm を越えると、電解液の分解は抑制できるものの、正極活物質本来の充放電性能が損なわれ、電池容量の低下を招く。

【0041】以上のように、本発明では、正極活物質となるリチウム複合酸化物の表面に、リチウムイオン伝導性固体電解質層を被覆するが、このリチウム複合酸化物としては、例えば Li_xMO_2 （但し、Mは1種類以上の遷移金属、好ましくはCoまたはNiの少なくとも1種を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ である。）が適している。また、 LiMn_2O_4 等も使用可能である。これら複合酸化物は、1種類を単独で用いても、複数種を組み合わせ用いても良い。

【0042】これら複合酸化物は、例えばリチウムおよび遷移金属の炭酸塩、硝酸塩、酸化物、水酸化物等を出発原料として合成することが可能である。すなわち、これらの塩類を所望のリチウム複合酸化物の組成に応じて計量、混合し、酸素存在雰囲気下、600℃~1000℃の温度範囲で焼成することにより得られる。

【0043】一方、この正極活物質と組み合わせて用いる負極活物質、非水電解液としては、通常、この種の非水電解液二次電池で用いられているものが使用できる。

【0044】まず、負極活物質としては、リチウム金属、リチウム合金あるいはリチウムをドーブ且つ脱ドーブし得る炭素質材料を用いることができ、特に炭素質材

料を使用するのが望ましい。

【0045】炭素質材料としては、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭等が挙げられる。特に、（002）面の面間隔が3.70オングストローム以上、真密度1.70g/cc未満であり、且つ空気気流中における示差熱分析で700℃以上に発熱ピークを有しない難黒鉛化性炭素質材料が好適である。

【0046】また、電解液としては、リチウム塩を支持電解質とし、これを非水溶媒に溶解させた非水電解液が用いられる。

【0047】ここで、非水溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等が単独もしくは2種類以上の混合溶媒として使用できる。

【0048】また、電解質塩としては、一般に、リチウム電池用として使用されるリチウム塩、例えばLiClO₄、LiAsF₆、LiPF₆、LiBF₄、LiCl、LiBr、CH₃SO₃Li、CF₃SO₃Li等が単独もしくは2種類以上を混合して使用される。

【0049】電池は、以上のような正極活物質よりなる正極、負極活物質よりなる負極及び非水電解液を、例えば円筒型の鉄製の電池缶内に収納し、当該電池缶と電池蓋をかしめ密閉して構成される。上記正極、負極はリード部材によってそれぞれ電池蓋、電池缶に接続され、この電池蓋あるいは電池缶とリード部材を介して外部から通電されるようになされる。なお、このような電池では、過充電等の異常時に、電池の内圧上昇に応じて電池系内での電流を遮断する、電流遮断機構を設け、安全性の向上を図るようにしても良い。

【0050】なお、電池は円筒型に限らず、角型、角筒型、ボタン型、コイン型等、通常の電池の形状がいずれも採用可能である。

【0051】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例について、実験結果に基づいて説明する。

【0052】実施例1

本実施例で作製した円筒型非水電解液二次電池の構成を図1に示す。このような電池を以下のようにして作製した。

【0053】まず、正極2は次のようにして作製した。

【0054】リチウム塩として水酸化リチウム、ニッケル塩として酸化ニッケル、コバルト塩として酸化コバルトを用意し、これらをLi/Ni/Co（モル比）が1/0.80/0.20となるように計量、混合し、酸素雰囲気中、温度750℃で5時間焼成することで正極活

物質LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂を合成した。

【0055】次に、アセトニトリル溶媒に、ポリエチレンオキシドとLiClO₄を9:1なる重量比で溶解することで電解質層用溶液を調製し、この電解質層用溶液に、先に合成したLiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂を投入した。そして、この状態で、1時間放置し、放置後、溶媒のアセトニトリルを除去することで、LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂の表面に、ポリエチレンオキシドよりなるリチウムイオン伝導性固体電解質層を形成した。なお、この表面に被覆させた電解質層の厚さをESCA（X線電子分光法）により分析したところ、0.1μmであった。

【0056】次に、この電解質層で被覆されたLiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂91重量%、導電材としてグラファイト6重量%、ポリフッ化ビニリデン3重量%を混合して正極合剤を調製し、N-メチル-2-ピロリドンに分散させることでスラリー状にした。そして、この正極合剤スラリーを、正極集電体11であるアルミニウム箔に、塗布、乾燥した後、ローラープレス機で圧縮成型を行うことで正極2を作製した。

【0057】次に、負極1は次のようにして作製した。

【0058】出発原料に石油ピッチを用い、これを酸素を含む官能基を10~20%導入（酸素架橋）した後、不活性ガス中、温度1000℃で焼成することでガラス状炭素質材料に近い性質の難黒鉛化性炭素質材料（負極活物質）を合成した。

【0059】このようにして得られた炭素質材料90重量%、結着材としてポリフッ化ビニリデン10重量%を混合して負極合剤を調製し、N-メチル-2-ピロリドンに分散させることでスラリー状にした。そして、この負極合剤スラリーを、負極集電体10である銅箔の両面に、塗布、乾燥した後、ローラープレス機で圧縮成型を行うことで負極1を作製した。

【0060】以上のようにして作製した帯状の負極1と正極2を、厚さが25μmの微多孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレーター3を介して、積層し、多数巻回することで渦巻式電極体を作成した。

【0061】次に、この渦巻式電極体を、ニッケル鍍金を施した鉄製の電池缶5に収納し、渦巻式電極体の上下両面に絶縁板4を配置した。そして、正極、負極の集電を行なうために、アルミニウムリード13を正極集電体11から導出して、電流遮断装置8とPTC素子9を持つ安全弁装置に溶接し、ニッケルリード12を負極集電体10から導出して電池缶5に溶接した。その後、電池缶5の中に、プロピレンカーボネート50容量%とジエチルカーボネート50容量%の混合溶媒に、LiClO₄を1モルなる濃度で溶解させた電解液を注入した。次いで、アスファルトを塗布したガスケット6を介して電池蓋7と電池缶5をかしめることで、電池蓋7を固定し直径18mm、高さ65mmの円筒型電池を作成した。

【0062】比較例1

リチウムイオン伝導性固体電解質層を被覆させていない $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を正極活物質として用いること以外は実施例1と同様にして円筒型電池を作製した。

【0063】以上のようにして作製した電池について、充電電圧4.20V、充電電流1000mA、充電時間2.5時間の条件で充電を行なった後、放電電流500mA、終止電圧2.75Vの条件で放電を行い、初期容*

*量を測定した。

【0064】次いで、温度60℃の高温環境雰囲気中、先と同じ条件で充放電サイクルを繰り返し行い、2サイクル目に対する300サイクル目の容量維持率を求めた。その結果を表1に示す。

【0065】

【表1】

	初期容量 (mAh)	容量維持率 (%)
実施例1	1380	85
比較例1	1390	62

【0066】表1に示すように、正極活物質にリチウムイオン伝導性固体電解質層を被覆させた実施例1の電池は、正極活物質にこのような電解質層を被覆させていない比較例1の電池に比べて、高温環境下において大きな容量維持率が得られ、また初期容量も遜色のないものになっている。

【0067】このことから、正極活物質表面にリチウムイオン伝導性固体電解質層を被覆することは、電池の高温特性を改善する上で有効であることがわかった。

【0068】次に、正極活物質に被覆させるイオン伝導性固体電解質層の厚さを検討した。

※【0069】実験例1～実験例4

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を電解質層用溶液中で放置する時間を変えることで、リチウムイオン伝導性固体電解質層の厚さを表2に示すように変えたこと以外は実施例1と同様にして円筒型電池を作製した。

【0070】作製した電池について、上述と同様にして初期容量及び高温環境下での容量維持率を求めた。その結果を、リチウムイオン伝導性固体電解質層の厚さと併せて表2に示す。

【0071】

【表2】

	電解質層用 溶液中での 放置時間	リチウムイオン伝導性 固体電解質層 の厚さ(μm)	初期容量 (mAh)	300サイクル/2サイクル (容量維持率/%)
実験例1	10分	0.06	1380	68
実験例2	1時間	0.1	1380	85
実験例3	24時間	10	1370	88
実験例4	72時間	15	1210	88

【0072】表2に示すように、正極活物質に被覆させた固体電解質層の厚さが0.1μm未満である実験例1の電池では、先の比較例1の電池に比べれば、高温環境下における容量維持率は改善されているものの、十分であるとは言えない。

【0073】また、正極活物質に被覆させた固体電解質層の厚さが10μmを越える実験例4の電池では、高温環境下での容量維持率は十分に改善されているが、初期容量が低い値になっている。

【0074】このことから、初期容量を維持しながら電池の高温特性を改善するには、正極活物質に被覆させるリチウムイオン伝導性固体電解質層の厚さは0.1～10μmが適当であることがわかった。

【0075】次に、リチウム複合酸化物の種類及びリチウムイオン伝導性固体電解質層の組成を変えた場合についての検討を行った。

【0076】実験例5

プロピレンカーボネート35体積%とエチレンカーボネ

★ート35体積%の混合溶媒に、 LiClO_4 を10重量%溶解させた後、アクリロニトリルを20重量%をゆっくり加え、100℃前後で加熱することで電解質層用溶液を調製した。この電解質層用溶液に、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を投入し、1時間混合攪拌することで、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ の表面に、ポリアクリロニトリルよりなるリチウムイオン伝導性固体電解質層を形成した。

【0077】このリチウムイオン伝導性固体電解質層で被覆された $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を正極活物質として用いること以外は実施例1と同様にして円筒型電池を作製した。

【0078】実験例6

プロピレンカーボネート35体積%とスルホン35体積%の混合溶媒に、 LiClO_4 を10重量%溶解させた後、ビニルスルホン20重量%をゆっくり加えることで電解質層用溶液を調製した。この電解質層用溶液に、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を投入し、1時間混合攪拌することで、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ の表面に、ポリビ

ニルスルホンよりなるリチウムイオン伝導性固体電解質層を形成した。

【0079】このリチウムイオン伝導性固体電解質層で被覆された $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を正極活物質として用いること以外は実施例1と同様にして円筒型電池を作製した。

【0080】実験例7

リチウム塩として炭酸リチウム、マンガン塩として二酸化マンガンを用意し、これらを Li/Mn (モル比) が $1/2$ となるように計量、混合し、酸素雰囲気中、温度 850°C で5時間焼成することでスピネル型正極活物質 LiMn_2O_4 を合成した。そして、この LiMn_2O_4 を、実施例1と同様の電解質層用溶液を用いてリチウムイオン伝導性固体電解質層で被覆した。

【0081】このリチウムイオン伝導性固体電解質層で被覆された LiMn_2O_4 を正極活物質として用いること以外は実施例1と同様にして円筒型電池を作製した。 *

*【0082】実験例8

リチウム塩として炭酸リチウム、コバルト塩として炭酸コバルトを用意し、これらを Li/Co (モル比) が $1/1$ となるように計量、混合し、酸素雰囲気中、温度 900°C で5時間焼成することで正極活物質 LiCoO_2 を合成した。そして、この LiCoO_2 を、実施例1と同様の電解質層用溶液を用いてリチウムイオン伝導性固体電解質層で被覆した。

【0083】このリチウムイオン伝導性固体電解質層で被覆された LiCoO_2 を正極活物質として用いること以外は実施例1と同様にして円筒型電池を作製した。作製した電池について、上述と同様にして高温環境下での容量維持率を求めた。その結果を、リチウム複合酸化物の種類及び固体電解質層の組成と併せて表3に示す。

【0084】

【表3】

	正極活物質	リチウムイオン伝導性 固体電解質層	300サイクル/2サイクル (容量維持率/%)
実験例5	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	ポリアクリロニトリル	89
実験例6	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	ポリビニルスルホン	87
実験例7	LiMn_2O_4	ポリエチレンオキシド	88
実験例8	LiCoO_2	ポリエチレンオキシド	87

【0085】表3に示すように、リチウムイオン伝導性固体電解質層で被覆された正極活物質を用いる実験例5～実験例8の電池は、いずれも高温環境下において大きな容量維持率が得られる。

【0086】このことから、ポリアクリロニトリル、ポリビニルスルホン等よりなるリチウムイオン伝導性固体電解質層もポリエチレンオキシドよりなるリチウムイオン伝導性固体電解質層と同様に電池の高温環境下での容量劣化を抑える効果を有することがわかった。また、その効果は、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ に限らず、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 等をリチウム複合酸化物として用いた場合でも同様に発揮されることがわかった。

【0087】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明

※明の非水電解液二次電池では、表面にリチウムイオン伝導性固体電解質層が形成されたりリチウム複合酸化物を正極活物質として用いるので、高温環境下で保存したり充放電を繰り返した場合でも電池容量が高く維持され、良好な性能を得ることができる。

【0088】したがって、本発明によれば非水電解液二次電池の実用性が大いに向上し、工業的価値は大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用した非水電解液二次電池の1構成例を示す縦断面図である。

【符号の説明】

- 1 負極
- 2 正極

(8)

特開平9-82360

【図1】

